Environment Canada
Environnement Canada

A Comparison of Wet and Bulk Deposition at Woodbridge, Ontario, 1979-1981

Comparaison des retombées humides et globales à Woodbridge (Ontario), 1979-1981

C.H. Chan and/et L.H. Perkins

TECHNICAL BULLETIN NO. 145

ÉTUDE N° 145, COLLECTION DES RAPPORTS TECHNIQUES

INLAND WATERS DIRECTORATE
ONTARIO REGION
WATER QUALITY BRANCH
BURLINGTON, ONTARIO, 1987

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
RÉGION DE L'ONTARIO
DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX
BURLINGTON (ONTARIO) 1987

Published by authority of
the Minister of the Environment

Publié avec l'autorisation
du ministre de l'Environnement

© Minister of Supply and Services Canada 1987

Cat. No. En 36-503/145

ISBN 0-662-54965-1

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1987

Nº de cat. En 36-503/145

ISBN 0-662-54965-1

Contents

	Page
ABSTRACT	v
INTRODUCTION	1
SAMPLING METHODS	2
TREATMENT OF DATA	2
RESULTS AND DISCUSSION	3
Wet vs. bulk deposition	3
Parameter correlation	11
Wet and bulk samplers	13
SUMMARY AND CONCLUSION	14
REFERENCES	15

Table des matières

	Page
RÉSUMÉ	v
INTRODUCTION	1
MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE	2
TRAITEMENT DES DONNÉES	2
RÉSULTATS ET ÉTUDE	3
Comparaison des retombées humides et globales	3
Corrélation des paramètres	11
Échantillonneurs humides et globaux	13
RÉSUMÉ ET CONCLUSION	14
RÉFÉRENCES	15

Tables

1. Precipitation at Woodbridge, 1979-1981	3
2. Range and annual mean concentration	4
3. Volume-weighted annual mean concentration	5
4. Correlation matrix for wet samples, 1978-1981	11
5. Correlation matrix for bulk samples, 1978-1981	12

Tableaux

1. Précipitation à Woodbridge, 1979-1981	3
2. Intervalle et moyenne annuelle des concentrations	4
3. Concentration moyenne annuelle pondérée par rapport au volume	5
4. Matrice de corrélation pour les échantillons humides, 1978-1981	11
5. Matrice de corrélation pour les échantillons globaux, 1978-1981	12

Illustrations

Figure 1. Precipitation	5
Figure 2. Differences in specific conductance	6
Figure 3. Differences in sum of major cations (Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+}, K^{+})	7
Figure 4. Time plot of sulphate	8
Figure 5. Time plot of total nitrogen	10
Figure 6. Time plot of total phosphorus	10

Illustrations

Figure 1. Hauteur des précipitations	5
Figure 2. Différence entre les valeurs de la conductance	6
Figure 3. Différence entre la somme des concentrations des principaux cations (Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+}, K^{+})	7
Figure 4. Concentration des sulfates en fonction du temps	8
Figure 5. Concentration de l'azote total en fonction du temps	10
Figure 6. Concentration du phosphore total en fonction du temps	10

Abstract

Three years of monthly wet-only and bulk deposition samples were collected at Woodbridge, Ontario. Results indicate that bulk deposition exceeded wet deposition and that the ratio of wet to bulk deposition varied with each parameter. Wet deposition of sulphate and nitrogen accounted for about 80% to 90% of the bulk deposition. Correlation analyses suggested that wet-only samples were influenced by man-made emissions, whereas bulk samples were influenced by windblown dust and organic debris. In the absence of a practical and reliable technology to monitor dry deposition routinely, the merits of bulk samplers in atmospheric deposition studies have yet to be ascertained.

Résumé

Pendant trois ans, des échantillons de retombées globales et humides ont été recueillis tous les mois à Woodbridge (Ontario). D'après les résultats obtenus, les retombées globales étaient plus considérables que les retombées humides, et le rapport entre les valeurs pour les deux types de retombées variait avec chaque paramètre. Les retombées humides de sulfates et d'azote constituaient environ 80 % à 90 % des retombées globales. Les analyses de corrélation qui ont été faites semblent indiquer que les émissions anthropiques ont eu un effet sur la composition des échantillons humides et que les échantillons globaux contenaient des poussières et des débris de matières organiques charriés par le vent. Comme il n'existe pas de méthode pratique et fiable de surveillance régulière des retombées sèches, la valeur des échantillonneurs globaux pour l'étude des retombées atmosphériques reste encore à démontrer.

A Comparison of Wet and Bulk Deposition at Woodbridge, Ontario, 1979-1981

Comparaison des retombées humides et globales à Woodbridge (Ontario), 1979-1981

C.H. Chan and/et L.H. Perkins

INTRODUCTION

Precipitation collectors can be divided into two types: "bulk" samplers and "precipitation-only" samplers. A bulk sampler usually consists of a bucket which is continuously open to the atmosphere and thus collects both wet precipitation and dryfall. A precipitation-only sampler also consists of a bucket, but the opening of the bucket is uncovered only during precipitation events. Bulk sampling was the predominant mode of sampling until the introduction of automated precipitation-only, or wet-only, samplers in the early seventies. Since then, the wet-only samplers have gradually replaced bulk samplers, although bulk samplers are still being employed in situations where cost, reliability and accessibility are limiting factors.

The transition from bulk sampling to wet-only sampling presents problems in data interpretation and in relating the two modes of data collection. Galloway and Likens (1978), after a six-month study period, concluded that dry fallout complicates the investigation of precipitation chemistry and should be excluded from rain and snow samples unless information on bulk deposition only is required. The Great Lakes Precipitation Network, initiated in 1969 for the purpose of estimating atmospheric material loadings into the Great Lakes, used bulk samplers exclusively until the late seventies when wet-only samplers were introduced. For data continuity and comparison purposes, bulk and wet-only samples have been collected simultaneously at some locations in the network to evaluate some of the differences between the two types of samples. At Woodbridge, about 17 km north of Toronto, monthly composited bulk and wet-only samples have been collected over a three-year period. Results from the two types of samples are compared and discussed.

INTRODUCTION

Les collecteurs de précipitations peuvent être classés en deux catégories : les échantillonneurs globaux et les échantillonneurs humides. L'échantillonneur global est un auget ouvert en permanence qui recueille à la fois les précipitations humides et les retombées sèches. L'échantillonneur humide consiste aussi en un auget, mais il est ouvert seulement durant les épisodes de précipitations. Avant la mise en service, au début des années 1970, de l'échantillonneur automatique humide, l'échantillonnage global était le plus répandu. Depuis, les échantillonneurs humides ont graduellement remplacé les échantillonneurs globaux, mais ces derniers sont encore employés lorsque les coûts, la fiabilité et l'accessibilité deviennent des facteurs limitatifs.

La transition d'un type d'échantillonnage à l'autre pose des problèmes lorsqu'il s'agit d'interpréter les données et d'établir un rapport entre les deux modes de collecte des données. À la suite d'une étude qui a duré six mois, Galloway et Likens (1978) sont arrivés à la conclusion que les retombées sèches compliquaient les recherches portant sur la chimie des précipitations et devraient être éliminées des échantillons de pluie et de neige à moins que l'obtention de données sur les retombées globales ne soit nécessaire. Les stations du réseau pluviométrique des Grands lacs, mis sur pied en 1969 pour mesurer l'apport de polluants atmosphériques dans ces lacs, ont utilisé des échantillonneurs globaux avant la mise en service des échantillonneurs humides vers la fin des années 1970. Pour des fins de continuité et de comparaison des données, des échantillons globaux et humides ont été recueillis en même temps dans certaines stations du réseau pour déterminer quelques-unes des différences entre les deux types d'échantillons. À Woodbridge, qui se trouve à 17 km environ au nord de Toronto, des échantillons globaux et humides ont été recueillis simultanément tous les mois pendant trois ans. Les résultats de l'analyse de ces deux types d'échantillons sont comparés et étudiées.

SAMPLING METHODS

The bulk collector is basically a funnel-bottle configuration housed in a Coleman cooler. Its basic construction is similar to that used by the U.S. Geological Survey (Gambell and Fisher, 1966). A modified version of this sampler is still being used (Peters *et al.*, 1982). The funnel is an inverted Pyrex 1-L bottle with its bottom cut off, giving an opening of 0.0112 m^2. It is connected by a polyethylene tube to a 1-L polyethylene storage bottle inside an insulated cooler which is maintained above 5°C during the winter months by a thermostatically controlled block heater. Prior to use, the polyethylene storage bottle is washed, rinsed with 20% dilute nitric acid, and then thoroughly rinsed with deionized water. The bottle is changed at the end of each calendar month and sent to the Water Quality Branch laboratory in Burlington for chemical analysis.

The wet-only collector is commercially manufactured by M.I.C. of Toronto. The unit consists of two polyethylene buckets symmetrically placed in a fabricated stainless steel body. The opening of the bucket is 0.0314 m^2. A common lid is moved through a driving mechanism to cover either one or the other bucket. The movement of the lid is controlled by a precipitation sensor. The sample handling and bucket cleansing procedures are identical with those for the bulk sample.

All samples are kept refrigerated with no filtration until they are analyzed. The analyses are usually performed within six to eight weeks of sample reception.

Methods of analysis are described in the Water Quality Branch *Analytical Methods Manual* (Environment Canada, 1979).

TREATMENT OF DATA

Thirty-three paired samples were collected in the 36-month period between January 1979 and December 1981. Loss of samples was primarily due to malfunctioning equipment. In the preliminary screening of data from the 33 pairs, extreme values were examined in relation to the history of the sample, average values, frequency of occurrence, and evidence and possibility of contamination from improper rinsing of sample containers, etc. If there was sufficient reason to believe that the sample had been contaminated, the data point was deleted.

Like most meteorological phenomena, precipitation events are highly variable. The uncertainty in an event measurement of precipitation amount ranges from about

MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE

L'échantillonneur global consiste essentiellement en une bouteille en forme d'entonnoir logée dans une glacière Coleman. En gros, il ressemble aux échantillonneurs employés par l'U.S. Geological Survey (Gambell et Fisher, 1966). Un modèle modifié de cet échantillonneur est encore utilisé (Peters et coll., 1982). L'entonnoir est un ballon de 1 L en pyrex dont le fond a été coupé pour obtenir une ouverture de 0.0112 m^2. Le ballon est relié par un tube de polyéthylène à une bouteille d'emmagasinage de 1 L, également en polyéthylène, logée dans une glacière isolante dont la température, pendant l'hiver, est maintenue au-dessus de 5 °C grâce à un chauffe-bloc à contrôle thermostatique. Avant d'être utilisée, la bouteille d'emmagasinage est lavée, rincée avec de l'acide nitrique dilué à 20 %, et enfin rincée à fond avec de l'eau déionisée. La bouteille est remplacée à la fin de chaque mois et expédiée au laboratoire de la Direction de la qualité des eaux, à Burlington, pour fins d'analyse chimique.

L'échantillonneur humide est fabriqué commercialement par la firme M.I.C. de Toronto. Il comprend deux augets en polyéthylène placés de façon symétrique dans un compartiment en acier inoxydable et dont l'ouverture est de 0.0314 m^2. Un couvercle commun, commandé par un détecteur de précipitations, se déplace grâce à un mécanisme d'entraînement et recouvre l'un ou l'autre des augets. Les méthodes de traitement des échantillons et de nettoyage des augets sont les mêmes que dans le cas de l'échantillonneur global.

Tous les échantillons sont gardés au froid et ne sont filtrés qu'au moment de leur analyse, ordinairement dans les six à huit semaines qui suivent leur réception.

Les méthodes d'analyse sont décrites dans le *Manuel des méthodes analytiques* de la Direction de la qualité des eaux (Environnement Canada, 1986).

TRAITEMENT DES DONNÉES

Au cours de la période de 36 mois s'étendant de janvier 1979 à décembre 1981, on a recueilli 33 échantillons appariés. La perte d'échantillons a surtout été due au mauvais fonctionnement des appareils. Pendant l'étude préliminaire des résultats de l'analyse des échantillons, les valeurs extrêmes ont été examinées en fonction de la chronologie de ces échantillons, de leurs valeurs moyennes, de leur fréquence, de la certitude et de la possibilité de leur contamination par un rinçage insuffisant des contenants, etc. Lorsqu'il y avait des raisons suffisantes de croire que l'échantillon avait été contaminé, sa valeur était supprimée.

Comme la plupart des phénomènes météorologiques, les précipitations sont très variables. L'incertitude que comporte la mesure de la hauteur des précipitations pendant un

40% for widespread rain to extremely high values for convective showers (Collier, 1975). This is due mainly to the high variability in meteorological factors such as wind flow and precipitation patterns on such a short time scale. Material deposition is subject not only to these same factors but also to anthropogenic influences, and therefore exhibit even more variability. Over a longer time scale, or as the averaging time increases, this meteorological variability decreases. For these reasons, much of the data interpretation will be based primarily on averages.

RESULTS AND DISCUSSION

Annual mean concentrations in milliequivalents per litre and volume-weighted mean concentrations ($meq \cdot L^{-1}$) are tabulated in Tables 1 and 2. Time plots of each parameter are used to examine seasonal patterns and the temporal correlation between the two types of sampler. For the purpose of comparing the quality of wet and bulk deposition, the unweighted mean concentration would be more meaningful, whereas the volume-weighted mean concentrations would provide a more valid comparison for loading studies.

Wet vs. Bulk Deposition

Because of the difference in the mode of operation, the bulk collector should be expected to give a higher deposition than the wet-only collector. This expectation is generally verified by the results.

épisode est d'environ 40 % pour la pluie généralisée et peut être extrêmement élevée dans le cas des averses de convection (Collier, 1975). Cette incertitude est principalement due à la forte variabilité des facteurs météorologiques comme le flux de vent et la configuration des précipitations dans une période de temps aussi courte. En plus d'être sujettes à ces mêmes facteurs, les retombées de matières dépendent aussi des activités humaines et sont donc encore plus variables. À long terme, ou à mesure que le calcul des moyennes s'étend sur une plus longue période de temps, cette variabilité météorologique décroît. En conséquence, une grande partie de l'interprétation des données sera principalement fondée sur les moyennes.

RÉSULTATS ET ÉTUDE

Les tableaux 1 et 2 indiquent (en $meq \cdot L^{-1}$) les concentrations moyennes annuelles et les concentrations moyennes pondérées par rapport au volume. Pour chaque paramètre, une courbe des valeurs en fonction du temps sert à étudier les variations saisonnières et la corrélation temporelle pour les deux types d'échantillonneurs. Les concentrations moyennes non pondérées sont plus utiles pour comparer la qualité des retombées humides et globales, tandis que les concentrations moyennes pondérées par rapport au volume permettent de faire des comparaisons plus valables pour les études sur les apports de polluants.

Comparaison des retombées humides et globales

Comme l'échantillonneur global ne fonctionne pas de la même façon que l'échantillonneur humide, il devrait recueillir une plus grande quantité de retombées, ce que confirment en général les résultats.

Table 1. Precipitation at Woodbridge, 1979-1981 (mm)

Tableau 1. Précipitation à Woodbridge, 1979-1981 (mm)

Month/Mois	1979			1980			1981		
	S	W	B	S	W	B	S	W	B
	N	H	G	N	H	G	N	H	G
Jan./Janv.	76.8	40.6	28.6	38.8	25.3	28.7	18.0	7.6	–
Feb./Fév.	27.7	12.8	9.0	4.0	–	–	76.0	46.0	53.4
Mar./Mars	54.8	45.6	43.6	56.1	50.5	49.7	26.9	13.0	–
Apr./Avr.	80.6	50.7	46.5	122.5	96.2	64.9	23.2	28.0	31.8
May/Mai	98.6	80.2	60.1	52.2	48.2	39.7	82.9	60.0	7.01
June/Juin	81.4	57.9	60.9	104.3	75.5	78.8	76.3	60.5	67.9
July/Juil.	28.7	46.6	–	111.1	151.4	174.8	77.4	57.3	62.5
Aug./Août	96.0	75.6	84.6	48.4	47.3	55.5	123.7	88.3	100.3
Sept./Sept.	52.8	42.5	45.5	58.1	36.4	42.6	104.9	88.6	100.0
Oct./Oct.	107 9	86.8	96.8	80.2	67.2	75.0	107.6	90.2	74.7
Nov./Nov.	102.1	–	83.1	38.5	44.5	18.3	59.0	40.5	34.5
Dec./Déc.	89.8	66.5	40.7	62.1	17.6	24.5	35.6	18.2	15.5

S = Standard rain gauge.
W = Wet sampler.
B = Bulk sampler.

N = Pluviomètre normalisé.
H = Échantillonneur humide.
G = Échantillonneur global.

Table 2. Range and Annual Mean Concentration (meq × $10^3 \cdot L^{-1}$)

Tableau 2. Intervalle et moyenne annuelle des concentrations (meq × $10^3 \cdot L^{-1}$)

Parameter/ Paramètre	1979		1980		1981	
	W	B	W	B	W	B
	H	G	H	G	H	G
pH	3.99 3.56–4.24	4.72 3.90–7.38	4.17 3.75–4.68	5.44 4.32–6.56	4.21 3.94–4.89	6.15 4.10–6.85
Cond.	48.17 22.6–85.0	38.83 24.0–60.0	42.76 22.7–90.0	32.82 23.4–59.5	42.59 26.0–55.0	33.66 23.2–47.4
TP/P (tot.)	0.159 0.06–.29	0.662 0.16–1.55	0.238 0.09–.24	1.821 0.19–6.37	0.165 0.03–.71	1.431 0.32–3.53
$NO_3 + NO_2$	59.69 20.0–115.7	75.33 37.1–120.7	46.24 28.4–100.7	64.14 37.1–101.4	53.55 30.0–118.6	57.96 45.7–85.7
TKN/N (Kj. tot.)	37.87 15.2–68.7	47.90 19.0–83.6	34.59 21.8–51.4	66.02 25.9–160.7	42.77 15.6–71.7	104.19 35.2–227.8
NH_3	27.77 8.5–53.9	36.36 12.3–77.1	28.36 13.6–41.0	47.17 20.1–98.6	35.26 16.6–60.0	69.74 30.3–145.0
TN/N (tot.)	98.22 37.6–180.6	123.23 70.1–177.5	80.83 50.3–147.1	130.17 68.7–197.8	96.32 46.4–184.3	162.15 91.9–274.3
Na^+	8.90 0.90–31.7	21.00 3.62–90.54	6.34 1.36–12.22	18.44 3.17–72.88	4.25 0.90–12.67	13.81 2.71–41.65
Ca^{++}	27.00 6.86–73.53	92.16 44.12–156.80	27.00 12.74–38.72	103.52 47.55–166.67	35.99 7.35–71.57	101.08 43.14–167.65
Mg^{++}	6.99 2.47–12.33	28.34 16.45–43.58	8.67 4.11–17.27	38.58 13.98–73.19	6.49 1.64–16.45	32.32 13.98–61.68
K^+	2.09 0.77–3.83	2.56 1.28–4.86	1.97 0.77–4.35	3.63 2.30–6.39	1.56 0.25–4.60	3.66 1.02–5.63
Cl^-	21.81 2.82–53.74	46.65 16.64–102.96	17.61 4.51–36.11	54.89 26.23–90.83	13.34 3.10–25.39	41.38 14.10–76.16
$SO_4^=$	102.37 35.42–197.92	106.99 53.83–172.92	82.92 47.92–175.00	103.33 72.92–183.33	92.97 50.00–183.33	94.37 58.33–158.33
SiO_2	0.79 0.25–1.66	1.33 0.50–2.28	0.56 0.34–0.98	2.59 0.81–9.82	0.62 0.17–2.55	1.14 0.70–1.58

W = Wet.
B = Bulk.
H = Humide.
G = Global.

Figure 1 shows the amount of precipitation in millimetres collected by the two samplers with no clear advantage of one over the other and with a good correlation between the two samplers (r = 0.923). However, when these figures are compared with the standard rain gauge (Table 3), both samplers undercatch standard rain gauge amounts by about 20% on an annual basis. The undercatch is more severe during the winter months, which

La figure 1 montre la hauteur des précipitations (en mm) recueillies par les deux types d'échantillonneurs; l'un ne présente pas d'avantages réels sur l'autre, et il existe une bonne corrélation pour les deux (r = 0.923). Cependant, lorsque les résultats sont comparés à ceux obtenus à l'aide d'un pluviomètre normalisé (tableau 3), on constate que, sur une période d'un an, les deux échantillonneurs recueillent environ 20 % de moins de précipitations que le pluviomètre. Cet écart est plus prononcé pendant l'hiver. Cette

would cause a problem in obtaining spontaneous loading estimates based on the volume collected by the samplers. This should not affect the chemical composition term, since the quality of precipitation expressed in mass per unit volume is probably not dependent on the catching efficiency.

différence rendrait difficile l'estimation immédiate de la charge de polluants à partir du volume des retombées recueillies par les échantillonneurs, mais elle ne modifierait pas la composition chimique des dépôts, puisque la qualité des précipitations exprimée en masse par unité de volume ne dépend probablement pas du rendement de captation.

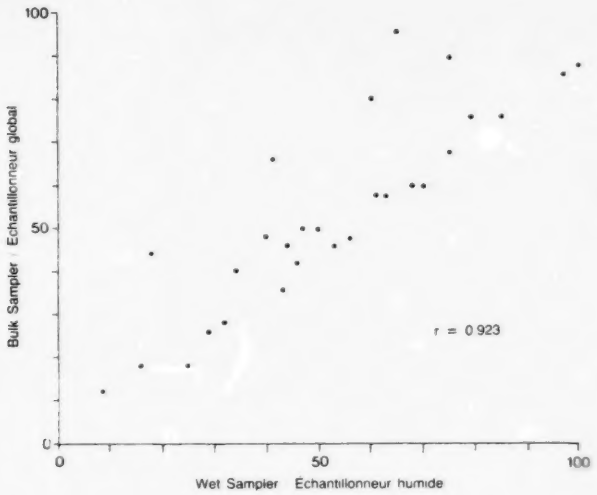

Figure 1. Precipitation (mm).

Figure 1. Hauteur des précipitations (mm).

Table 3. Volume-Weighted Annual Mean Concentration (meq × $10^{-3} \cdot L^{-1}$)

Tableau 3. Concentration moyenne annuelle pondérée par rapport au volume (meq × $10^{-3} \cdot L^{-1}$)

Parameter/ Paramètre	1979			1980			1981		
	W	B	W/B	W	B	W/B	W	B	W/B
	H	G	H/G	H	G	H/G	H	G	H/G
Vol. (mm)	55.07	54.50	1.010	60.01	59.34	1.011	49.85	61.08	0.816
pH	3.96	4.35	0.908	4.08	4.98	0.819	4.13	5.11	0.808
Cond.	50.51	39.01	1.295	44.23	31.57	1.401	40.83	31.94	1.278
TP/P(tot.)	0.153	0.636	0.240	0.292	2.856	0.102	0.131	1.771	0.074
$NO_3 + NO_2$	63.87	76.98	0.829	45.19	57.45	0.786	43.91	54.59	0.804
TKN/N(Kj. tot.)	41.94	51.24	0.818	33.94	82.62	0.410	37.88	120.90	0.313
NH_3	31.89	40.63	0.785	28.08	55.70	0.504	32.00	75.75	0.422
TN/N(tot.)	105.81	128.22	0.819	79.13	140.07	0.564	81.80	175.49	0.461
Na^+	6.34	11.66	0.543	5.72	12.76	0.448	2.87	9.74	0.294
Ca^{++}	21.63	85.61	0.252	22.61	85.89	0.263	20.09	84.64	0.237
Mg^{++}	7.22	30.82	0.234	7.11	36.00	0.197	5.01	29.21	0.171
K^+	1.78	2.47	0.721	1.82	4.20	0.433	1.10	3.82	0.288
Cl^-	22.38	38.75	0.577	17.61	59.51	0.296	11.44	37.31	0.306
$SO_4^=$	110.77	114.64	0.959	82.91	102.87	0.806	88.71	101.00	0.878
SiO_2	0.853	1.377	0.619	0.591	2.308	0.256	0.409	1.119	0.365

W = Wet. H = Humide.
B = Bulk. G = Global.

The pH of a bulk sample is generally higher than the wet-only sample simply because during dry periods the lid on the wet-only sampler minimizes the entry of dust particles that can neutralize some of the acidity in the rain. The pH of bulk samples ranges from 3.9 to 6.8, while the range for the wet samples is 3.5 to 4.9.

The high pH readings in bulk samples cause a lowering of specific conductance, since hydrogen ion is a major contributor of conductance in precipitation samples. The average specific conductance of a wet-only sample is about 25% to 30% higher than that of a bulk sample. A seasonal plot of conductance differences between the two sets of data (Fig. 2) shows that the difference is the largest during the non-winter months.

En général, le pH de l'échantillon global est plus élevé que celui de l'échantillon humide simplement parce que, pendant les périodes sèches, le couvercle de l'échantillonneur humide réduit au minimum l'entrée des particules de poussière, qui peuvent neutraliser une certaine partie de l'acidité de la pluie. Le pH varie entre 3.9 et 6.8 pour les échantillons globaux, et entre 3.5 et 4.9 pour les échantillons humides.

Les échantillons globaux dont le pH est élevé ont une plus faible conductance parce que l'ion hydrogène contribue pour une bonne partie à la conductance des échantillons de précipitation. La conductance moyenne d'un échantillon humide est de 25 % à 30 % plus élevée que celle d'un échantillon global. La figure 2 montre la variation saisonnière des différences de conductance entre les deux séries de données; cette différence est la plus faible au cours de la période hivernale.

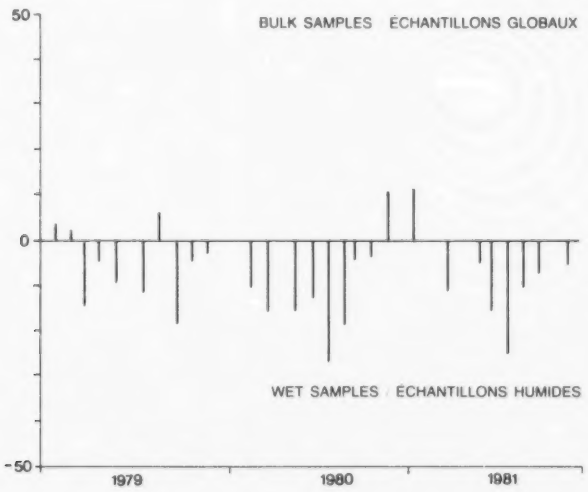

Figure 2. Differences in specific conductance ($mol \cdot cm^{-1}$).

Figure 2. Différence entre les valeurs de la conductance ($mol \cdot cm^{-1}$).

The pH elevation in bulk samples is the result of alkaline particle deposition during non-precipitation periods, and thus the bulk samples have higher concentrations of calcium, magnesium, sodium, and potassium (Table 2). The sodium content in wet-only samples is about 30% to 40% of that in bulk samples, while the corresponding percentage for potassium is 40% to 80%. The percentages for calcium and magnesium are 20% to 35% and 20% to 25%, respectively. Thus, it seems that sodium and potassium depositions are proportionally higher during precipitation periods, whereas calcium and magnesium depositions are higher during non-precipitation periods.

Dans les échantillons globaux, l'augmentation du pH est due aux retombées de particules alcalines pendant les périodes sèches, ce qui a pour effet d'augmenter les concentrations de calcium, de magnésium, de sodium et de potassium (tableau 2). Les échantillons humides contiennent moins de sodium que les échantillons globaux, soit 30 % à 40 % de la quantité contenue dans ces derniers; il en est de même pour le potassium (40 % à 80 %), le calcium (20 % à 35 %) et le magnésium (20 % à 25 %). Il semble donc que les retombées de sodium et de potassium sont proportionnellement plus élevées pendant les périodes de précipitations et que les retombées de calcium et de magnésium sont plus considérables durant les périodes sèches.

The differences in the relative deposition of these major ions may be traced to their origins. Sodium and potassium salts are highly water soluble, and their global circulation in the atmosphere from ocean sea sprays serves as condensation nuclei. Thus it is reasonable that sodium and potassium depositions are mostly associated with precipitation events. In contrast, most calcium and magnesium salts are relatively insoluble, and their presence in the atmosphere is largely from windblown alkaline materials from soil erosion or during drought years (LaDochy and Annett, 1982). Therefore dry deposition during non-precipitation periods would be the major process.

Figure 3 is a seasonal plot of the difference between bulk and wet deposition of the sum of cations (Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+} and K^{+}). This plot closely resembles Figure 2, showing higher dry deposition in the non-winter months. It is likely that winter snow cover and freezing temperatures decrease airborne soil dust, leading to a decrease in alkaline dust deposition. Similar findings were also observed in the north-central United States by Munger (1982).

Ces différences de teneur entre les retombées globales et humides sont dues à l'origine de ces ions. Les sels de sodium et de potassium sont très solubles dans l'eau; présents dans les embruns marins, ils circulent dans l'atmosphère et servent de noyaux de condensation. Il est donc vraisemblable de penser que les retombées de sodium et de potassium sont la plupart du temps associées aux épisodes de précipitations. Par contre, la majorité des sels de calcium et de magnésium sont très peu solubles, et leur présence dans l'atmosphère est surtout due aux matières alcalines charriées par le vent à cause de l'érosion du sol ou pendant les années sèches (LaDochy et Annett, 1982). Par conséquent, les retombées sèches pendant les périodes où il n'y a pas de précipitations semblent être le principal processus.

La figure 3 montre la variation saisonnière de la différence entre les retombées globales et humides des cations Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+} et K^{+} réunis. Ce graphique ressemble beaucoup à celui de la figure 2; en effet, les retombées sèches sont moins considérables pendant la période hivernale. Il est probable qu'en hiver le manteau nival et les températures glaciales diminuent le transport dans l'atmosphère de la poussière du sol et réduisent en conséquence les retombées de poussières alcalines. Des observations semblables ont eté faites par Munger (1982) dans le centre-nord des États-Unis.

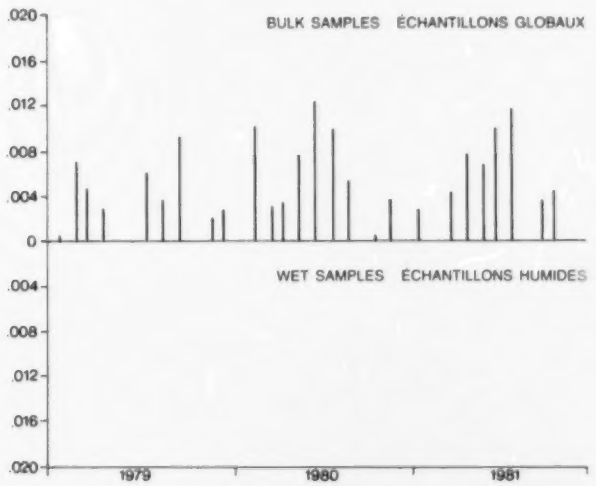

Figure 3. Differences in sum of major cations (Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+}, K^{+}) ($meq \cdot L^{-1}$).

Figure 3. Différence entre la somme des concentrations des principaux cations (Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+}, K^{+}) ($meq \cdot L^{-1}$).

Figure 4 is a seasonal plot of monthly sulphate concentrations from the two data sets. Sulphate concentrations at times other than winter are generally higher than winter month concentrations in both data sets. The same seasonal dependency has also been observed in the northeastern

La figure 4 montre la variation saisonnière des concentrations mensuelles de sulfates obtenues à partir de deux séries de données. Dans les deux cas, les concentrations sont plus faibles en hiver que pendant les autres mois. La même tendance saisonnière a été observée dans le nord-est des États-Unis (réseau MAP3S/RAINE, 1982) ainsi qu'au

United States by the MAP3S/RAINE network (1982), and in the Canadian CANSAP network (Whelpdale and Barrie, 1982). Henderson and Weingartner (1982), from trajectory analyses of data from MAP3S station at Ithaca, N.Y., have shown acidity in precipitation to be associated with air mass movements. They found that on a per event basis, most of the acidity is associated with air masses that have travelled over large NO_X or SO_2 sources. Other independent studies in Norway (Joranger *et al.*, 1980) and in Toronto (Anlauf *et al.*, 1980) all indicate strong association of high $SO_4^=$ concentrations in air and precipitation with air masses coming from regions with high emission densities. In Woodbridge, the prevalent air masses in summer are mostly of Pacific and Tropical origin and enter the lower Great Lakes from the southwest after crossing the industrial states of the United States. During winter months, the predominant air masses are of Arctic and Pacific origin and travel over frozen Arctic and snow-covered Prairies where man-made emissions are much less. It is likely that the regional climate is responsible for the seasonal variation in sulphate deposition.

Canada, grâce aux données recueillies dans les stations du réseau canadien d'échantillonnage des précipitations (Whelpdale et Barrie 1982). Henderson et Weingartner (1982) ont démontré, à la suite d'analyses de trajectoire effectuées à partir des données obtenues par la station du réseau MAP3S à Ithaca, N.Y., que l'acidité des précipitations était reliée aux mouvements des masses d'air. Ils ont constaté, en étudiant chaque épisode, que la plus grande partie de l'acidité était due aux masses d'air qui avaient passé au-dessus d'importantes sources d'émission de NO_X ou de SO_2. D'autres études indépendantes effectuées en Norvège (Joranger et coll., 1980) et à Toronto (Anlauf et coll., 1980) indiquent également qu'il existe une forte corrélation entre les fortes concentrations de $SO_4^=$ dans l'air et dans les précipitations et les masses d'air provenant des régions qui produisent beaucoup d'émissions. La plupart du temps, les masses d'air qui atteignent Woodbridge pendant l'été viennent surtout du Pacifique et sont d'origine tropicale; elles entrent du sud-ouest dans la partie inférieure du bassin des Grands lacs après avoir traversé les États industriels américains. Pendant l'hiver, les masses d'air prédominantes viennent de l'Arctique et du Pacifique; elles traversent les régions froides de l'Arctique et les Prairies recouvertes de neige, où les émissions anthropiques sont beaucoup moins considérables. Il est probable que le climat régional est responsable de la variation saisonnière des retombées de sulfates.

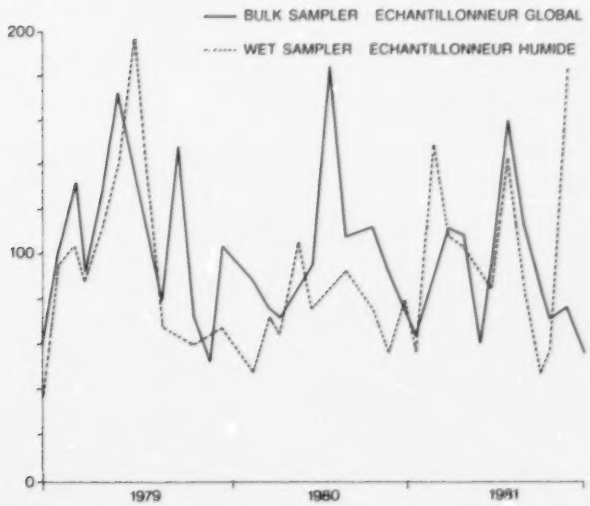

Figure 4. Time plot of sulphate (meq X $10^{-3} \cdot L^{-1}$).

Figure 4. Concentration des sulfates en fonction du temps (meq X $10^{-3} \cdot L^{-1}$).

Average bulk sulphate deposition for the three years is 0.108 $meq \cdot L^{-1} \cdot month^{-1}$. This figure translates into a deposition rate of 47.30 $mmol \cdot yr^{-1} \cdot m^{-2}$, assuming a rainfall of 7.3 cm per month. This number compares favourably

La concentration moyenne de sulfates dans les retombées globales pour les trois années est de 0.108 $meq \cdot L^{-1} \cdot mois^{-1}$, ce qui correspond à un taux de retombées de 47.30 $mmol \cdot an^{-1} \cdot m^{-2}$ si l'on suppose que la hauteur des précipitations est de 7.3 cm par mois. Ce chiffre se compare

with other published figures which put Toronto, Niagara and Buffalo areas inside of the 40 $mmol \cdot yr^{-1} \cdot m^{-2}$ isopleth (U.S.-Canada, Memorandum of Intent, 1982).

Wet sulphate deposition as a percentage of bulk sulphate deposition is around 80% to 95%, showing that wet deposition is by far more important than dry deposition. Hales (1978), in an article on the removal of sulphur compounds from the atmosphere, estimated that 50% to 90% of the atmospheric sulphur burden is removed by wet processes, with most of the uncertainties centring on the scavenging of SO_2 and its subsequent transformation to $SO_4^=$. In a separate study based on regional sulphur budget studies in eastern North America, Galloway and Whelpdale (1980) estimated that in Canada the ratio of wet/dry sulphur deposition to be 3.0:1.2. Assuming bulk is equal to wet plus dry, the percentage of wet/bulk is 71% in Canada. This percentage in the United States is much lower, about 43%. Other individual estimated ratios of wet/dry deposition vary from 0.7 tc 6.4 (Summers, 1982). Considering the large uncertainties associated with these estimates, our figures seem to be consistent with other published data.

Nitrogen species such as nitrate, nitrite, ammonia, and organic nitrogen are capable of undergoing various chemical and biological transformations in water samples. Algal growth has been seen in some of the precipitation samples. Instead of studying individual reactive species, therefore, total nitrogen, which is the sum of Kjeldahl nitrogen, nitrate and nitrite, provides a more reliable measure of nitrogen (inorganic and organic) in precipitation samples. Volume-weighted total nitrogen concentrations for bulk deposition and wet deposition ranged between 130 and 175 $meq \cdot L^{-1}$ and 80 and 105 $meq \cdot L^{-1}$, respectively. Data for 1980 and 1981 show that wet-only nitrogen deposition was about 50% of the total deposition. On a seasonal basis, nitrogen deposition exhibits (Fig. 5) a summer maximum and a winter minimum for both wet and bulk samplers. Although this seasonal pattern can be rationalized as being similar to sulphate deposition, nitrogen in the atmosphere has a significant natural biological origin, whereas for sulphate, the natural source is relatively minor compared with man-made sources. This biological origin will be discussed below.

Phosphorus deposition via the atmosphere has been the subject of many investigations in the material budget studies relating to eutrophication of the Great Lakes (Shiomi and Kuntz, 1973; Eisenreich *et al.*, 1977; Casey

favorablement avec d'autres résultats publiés selon lesquels les régions de Toronto, de Niagara et de Buffalo se trouvent à l'intérieur de l'isoplèthe de 40 $mmol \cdot an^{-1} \cdot m^{-2}$ (Mémoire déclaratif d'intention entre le Canada et les États-Unis, 1982).

Les retombées humides de sulfates constituent 80 % à 95 % des retombées globales de cet ion, ce qui montre que, dans le cas des sulfates, les retombées humides sont beaucoup plus importantes que les retombées sèches. Dans un article portant sur l'élimination des composés du soufre dans l'atmosphère, Hales (1978) estime que 50 % à 90 % de la charge atmosphérique de soufre est éliminée par voie humide et que la plupart des incertitudes portent sur le lavage du SO_2 et sa transformation subséquente en $SO_4^=$. Dans un autre article, Galloway et Whelpdale (1980) calculent, en se fondant sur des études régionales de la charge en soufre dans l'est de l'Amérique du Nord, qu'au Canada le rapport entre les retombées de soufre humide et sèche est 3.0/1.2, ce qui veut dire que les retombées humides constituent 71 % des retombées globales de sulfates si l'on suppose que les retombées globales sont égales à la somme des retombées humides et sèches. Aux États-Unis, ce pourcentage est beaucoup plus faible (environ 43 %). Selon d'autres chercheurs, le rapport entre les retombées humides et sèches varie entre 0.7 et 6.4 (Summers, 1982). Étant donné le degré élevé d'incertitude de ces estimations, nos chiffres semblent concorder avec d'autres données déjà publiées.

Les formes d'azote comme les nitrates, les nitrites, l'ammoniaque et l'azote organique peuvent subir diverses transformations chimiques et biologiques dans les échantillons d'eau. La croissance d'algues a déjà été constatée dans certains échantillons de précipitation. Au lieu d'étudier chacune des formes réactives de cet élément, il est donc préférable de s'en tenir à l'azote total (comprenant l'azote Kjeldahl, les nitrates et les nitrites), qui permet d'obtenir une mesure plus juste de l'azote organique et inorganique dans les échantillons de précipitations. Pour les retombées globales et humides, les concentrations totales d'azote pondérées par rapport au volume varient respectivement entre 130 et 175 $meq \cdot L^{-1}$ et entre 80 et 105 $meq \cdot L^{-1}$. Les données recueillies pour 1980 et 1981 indiquent que les retombées humides d'azote constituent environ 50 % des retombées globales. La figure 5 montre que, dans le cas des deux types d'échantillonneurs humides et globaux, les concentrations d'azote atteignent un maximum pendant l'été et sont minimales durant l'hiver. Cette variation saisonnière peut être expliquée de la même façon que pour la retombée des sulfates, mais une partie importante de l'azote atmosphérique est d'origine biologique naturelle, tandis que les sulfates trouvent leur source beaucoup plus dans les activités humaines que dans la nature. Cette origine biologique sera étudiée plus loin.

Les retombées atmosphériques de phosphore ont fait l'objet de nombreuses recherches dans les études de bilan des polluants effectuées en rapport avec l'eutrophisation

and Salbach, 1974; Murphy, 1976). Figures from Table 2 show that wet deposition has between 0.13 and 60.29 meq·L^{-1} compared with 0.63-2.85 meq·L^{-1} for bulk deposition, that is, wet deposition of P is only 10% to 20% of the bulk deposition. A large proportion of the phosphorus is therefore deposited during the dry period. Phosphorus also demonstrated a strong seasonal pattern in bulk deposition which was absent in wet-only data (Fig. 6). Long-term records of bulk phosphorus deposition also

des Grands lacs (Shiomi et Kuntz, 1973; Eisenreich et coll., 1977; Casey et Salbach, 1974; Murphy, 1976). Le tableau 2 montre que la concentration de phosphore dans les retombées humides a varié entre 0.13 et 60.29 meq·L^{-1} et que dans les retombées globales elle a varié entre 0.63 et 2.85 meq·L^{-1}, ce qui veut dire que les retombées humides de P constituaient seulement 10 % à 20 % des retombées globales. Une grande partie du phosphore retombe donc pendant les périodes sèches. La figure 6 montre que la variation saisonnière des retombées globales de phosphore est considérable et qu'elle est nulle dans le cas des retombées

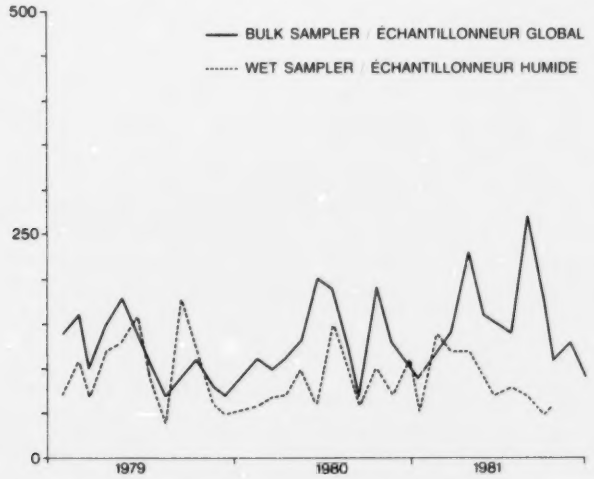

Figure 5. Time plot of total nitrogen (meq × 10^{-3} ·L^{-1}).

Figure 5. Concentration de l'azote total en fonction du temps (meq × 10^{-3} ·L^{-1}).

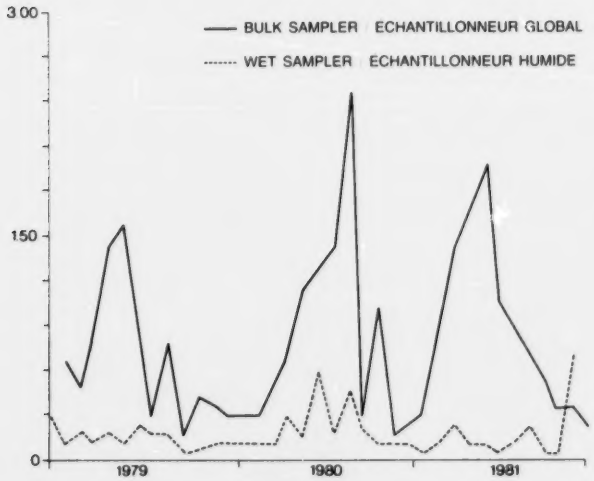

Figure 6. Time plot of total phosphorus (meq × 10^{-3} ·L^{-1}).

Figure 6. Concentration du phosphore total en fonction du temps (meq × 10^{-3} ·L^{-1}).

contain the same pronounced seasonal pattern (Chan and Kuntz, 1982). Organic debris, such as bird droppings, pollen and insects which are rich in phosphorus and nitrogen, are abundant in the summer and can account for some of the seasonality. In addition, the use of agricultural fertilizer can contribute substantial amounts of phosphorus and nitrogen to the bulk sampler during summer.

Parameter Correlation

Correlation coefficients were calculated from the two data sets to evaluate relationships between various parameters. Ideally, parameter correlation should be carried out on event samples, since separate rainfall events do not all come from the same air mass. A monthly composited wet-only sample is usually a mixture of several rainfalls, while a bulk sample, consisting of both wet and dry deposition, has the added complication of varying periods of dryfall. Because of the nature of the samples, correlation analysis would be expected to give somewhat ambiguous results. As it turns out, the exercise reinforced some of the points discussed earlier on the differences between the two types

humides. Les données sur les retombées globales de phosphore enregistrées pendant de longues périodes de temps indiquent aussi une variation saisonnière tout aussi forte (Chan et Kuntz, 1982). Les débris organiques comme les excréments d'oiseaux, le pollen et les insectes, qui sont riches en phosphore et en azote, sont abondants pendant l'été et peuvent contribuer dans une certaine mesure à cette variation saisonnière. En outre, d'importantes quantités de phosphore et d'azote provenant des engrais utilisés en agriculture peuvent pénétrer dans les échantillonneurs globaux pendant la période estivale.

Corrélation des paramètres

À l'aide des deux séries de données, des coefficients de corrélation ont été calculés pour déterminer les rapports entre les divers paramètres. Idéalement, la corrélation des paramètres devrait se faire pour les échantillons recueillis au cours d'un même épisode, puisque tous les épisodes de pluie ne sont pas dues à la même masse d'air. Un échantillon mixte mensuel humide est ordinairement un mélange de retombées provenant de plusieurs chutes de pluie; dans le cas d'un échantillon global, composé à la fois de retombées humides et sèches, la situation se complique en raison des périodes variables de retombées sèches. À cause de la nature des échantillons, l'analyse de corrélation devrait donner des résultats quelque peu ambigus. En réalité, les

Table 4. Correlation Matrix for Wet Samples, 1978–1981

Tableau 4. Matrice de corrélation pour les échantillons humides, 1978–1981

	Cond.	TP/P (tot.)	$NO_3 + NO_2$	TKN/ N (Kj. tot.)	NH_3	TN/ N (tot.)	SiO_2	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	K^+	Cl^-	$SO_4^=$
$[H^+]$	0.71	-0.17	0.29	0.01	-0.07	0.19	0.09	0.32	-0.26	-0.11	-0.05	0.07	0.41
Cond.		0.06	0.76	0.51	0.41	0.71	0.45	-0.05	0.12	0.14	-0.06	-0.08	0.83
TP/P (tot.)			0.26	0.18	0.10	0.25	0.09	-0.12	0.56	0.06	0.14	-0.25	0.26
$NO_3 + NO_2$				0.71	0.63	0.95	0.56	-0.02	0.59	0.37	0.14	0.09	0.83
TKN/N (Kj. tot.)					0.96	0.89	0.68	-0.06	0.51	0.47	-0.02	-0.12	0.72
NH_3						0.82	0.63	-0.10	0.45	0.41	-0.13	-0.09	0.63
TN/N (tot.)							0.66	-0.03	0.62	0.45	0.09	-0.01	0.85
SiO_2								0.22	0.46	0.42	0.17	0.04	0.61
Na^+									0.33	0.15	0.50	0.43	-0.12
Ca^{++}										0.69	0.28	-0.04	0.46
Mg^{++}											0.38	-0.11	0.28
K^+												0.12	-0.12
Cl^-													0.24

Table 5. Correlation Matrix for Bulk Samples, 1978-1981

Tableau 5. Matrice de corrélation pour les échantillons globaux, 1978-1981

	Cond.	TP/P (tot.)	$NO_3 + NO_2$	TKN/ N (Kj. tot.)	NH_3	TN/ N (tot.)	SiO_2	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	K^+	Cl^-	$SO_4^=$
$[H^+]$	0.57	-0.23	0.23	-0.33	-0.32	-0.18	-0.04	0.03	-0.22	-0.25	-0.49	0.15	0.16
Cond.		-0.19	-0.79	-0.07	0.04	0.34	-0.12	0.43	0.49	0.35	-0.22	0.59	0.55
TP/ P (tot.)			-0.25	0.51	0.49	0.27	0.40	-0.33	-0.05	-0.15	0.51	-0.08	0.07
$NO_3 + NO_2$				-0.04	0.09	0.47	-0.06	0.40	0.66	0.57	-0.16	0.42	0.67
TKN/N (Kj. tot.)					0.83	0.86	-0.12	-0.33	0.09	0.09	0.50	0.08	0.28
NH_3						0.77	-0.08	-0.36	0.27	0.12	0.55	-0.06	0.37
TN/N (tot.)							-0.13	-0.09	0.41	0.37	0.31	0.14	0.59
SiO_2								-0.11	0.07	-0.07	-0.05	-0.07	0.02
Na^+									0.14	0.15	-0.28	0.62	-0.13
Ca^{++}										0.82	0.28	0.42	0.62
Mg^{++}											0.16	-0.32	0.50
K^+												-0.01	0.10
Cl^-													-0.20

of sampler. The correlation matrices are shown in Tables 4 and 5. The critical value for the 95% confidence level is 0.423; the significant correlations are underlined.

Hydrogen ion, or acidity, shows little correlation to sulphate and nitrate. Acidity in rain has been shown to be caused largely by strong acids, chiefly nitric and sulphuric (Likens and Bormann, 1974). This lack of correlation is probably due in part to the nature of the sample and the fact that acidity in rain is the net result of complex interactions among base-neutralizing cations as well as acid-forming anions. As for conductance, as expected, the largest contributors are hydrogen ions, sulphate, and nitrate. It may be noted that for bulk samples, chloride shows a significant correlation with conductance which is not present in wet samples. High chloride concentrations together with high conductance usually suggest the influence of road salts.

Nitrogen parameters are strongly correlated, since they themselves are chemically and biologically interrelated.

résultats obtenus ont permis de renforcer certains points des études précédentes au sujet des différences entre les deux types d'échantillonneurs. Les matrice de corrélation se trouvent aux tableaux 4 et 5. Le valeur critique du coefficient pour une probabilité de 95 % est de 0.423. Les valeurs importantes sont soulignées.

Il existe peu de corrélation entre l'ion hydrogène, ou l'acidité, et les sulfates ainsi que les nitrates. Il a été démontré que l'acidité de la pluie est due en grande partie aux acides forts, surtout aux acides nitrique et sulfurique (Likens et Bormann, 1974). Cette faible corrélation est probablement due en partie à la nature de l'échantillon et au fait que l'acidité de la pluie est le résultat net d'interactions complexes entre les cations qui neutralisent les bases de même qu'entre les anions qui forment des acides. Comme prévu, la conductance est surtout reliée à la présence d'ions hydrogène, de sulfates et de nitrates. Il est à signaler que la corrélation entre les chlorures et la conductance est assez élevée dans le cas des échantillons globaux, par opposition aux échantillons humides, où elles est nulle. Ordinairement, une forte concentration de chlorures jointe à une valeur élevée de la conductance indique la présence de sels provenant des routes.

Il existe une forte corrélation pour les différentes formes de l'azote puisque ces paramètres sont chimique-

It is interesting to note that for nitrogen, interparameter relationships are different for the two samplers. Nitrogen fractions show a definite relationship to sulphate in wet samples, whereas in bulk samples, the correlation is stronger with phosphorus. Galloway and Likens (1981) have demonstrated the importance and the changing relative composition of sulphate and nitrate in rain over Hubbard Brook Experimental Forest during the period 1964–1979. Man-made sulphur emissions in eastern North America account for over 90% of the total sulphur emissions, and man-made NO_x emissions are many times greater than natural sources (Cullis and Hirschler, 1980). Reactive silicate is another parameter which correlates well with nitrogen and sulphate in wet samples but does not correlate with any other parameters in bulk samples. Fly ash, NO_x and SO_2 are the principal components in the emission from coal-fired power plants. Silicate is the chief component in fly ash (Page *et al.*, 1979). The strong correlation found among these three parameters is a reflection of their anthropogenic origin in wet samples. In bulk samples, this relationship is obscured by the presence of alkali dust particles from dryfall.

Phosphorus again shows different kinds of relationships. In bulk samples, phosphorus is strongly correlated with nitrogen and potassium, whereas in wet samples, its strongest correlation is with calcium. Organic debris such as pollen, insects and fertilizers probably explain this relationship in bulk samples. In wet samples phosphorus probably exists as inorganic phosphate salts. A similar conclusion about the origin of phosphorus inputs to Lake Michigan was drawn by Eisenreich *et al.* (1977).

Wet and Bulk Samplers

Atmospheric deposition is a continuous process. Wet deposition is intermittent, occurring only about 5% of the time, whereas the slow continuous dry deposition occurs the rest of the time. The time factor alone justifies that some measurements be made on dry deposition. The question to be asked is how good is the bulk sampler as a wet and dry collector? The answer to this question would be easier if dry deposition could be measured directly and reliably. Most dry deposition estimates are obtained from dry deposition velocities and air concentrations. Both of these measurements are highly variable, depending on the physical (turbulence) and chemical (absorption) interactions between the atmosphere and the underlying surface. The techniques and problems of measuring dry deposition have been discussed by Hicks *et al.* (1980).

ment et biologiquement reliés entre eux. Il est intéressant de noter que leurs rapports avec d'autres paramètres sont différents selon qu'il s'agit d'échantillons globaux ou humides. Les formes de l'azote, sont, sans aucun doute, reliées aux sulfates dans les échantillons humides, mais elles le sont davantage au phosphore dans les échantillons globaux. Galloway et Likens (1981) ont démontré l'importance et la variation de la teneur relative des sulfates et des nitrates dans la pluie qui est tombée sur la forêt expérimentale Hubbard Brook entre 1964 et 1979. Dans l'est de l'Amérique du Nord, plus de 90 % des émissions de soufre sont dues à l'activité humaine, et les émissions anthropiques de NO_x sont plusieurs fois supérieures à celles provenant de sources naturelles (Culis et Hirschler, 1980). Les silicates réactifs sont un autre paramètre qui est en bonne corrélation avec l'azote et les sulfates dans les échantillons humides, mais ils ne sont reliés à aucun autre paramètre dans les échantillons globaux. Les cendres volantes, les NO_x et le SO_2 sont les principaux constituants des émissions produites par les centrales électriques au charbon, et les cendres volantes sont surtout composées de silicates (Page et coll., 1979). La forte corrélation observée pour ces trois paramètres dans les échantillons humides indique que ces émissions proviennent de sources anthropiques. Dans les échantillons globaux, ce rapport est moins évident en raison de la présence de poussières alcalines dans les retombées sèches.

Les rapports entre le phosphore et d'autres paramètres sont également différents. Dans les échantillons globaux, le phosphore est fortement relié à l'azote et au potassium, tandis que dans les échantillons humides, c'est avec le calcium que la corrélation est la plus élevée. Les débris organiques comme le pollen, les insectes et les particules d'engrais expliquent probablement les corrélations observées dans les échantillons globaux. Dans les échantillons humides, le phosphore existe probablement sous forme de phosphate inorganique. Eisenreich et coll. (1977) sont arrivés à la même conclusion au sujet de l'origine des apports de phosphore dans le lac Michigan.

Échantillonneurs humides et globaux

Les retombées atmosphériques sont continuelles. Les retombées humides sont intermittentes, et leur durée correspond à environ 5 % du temps, tandis que les retombées lentes et continuelles de matières sèches se produisent le reste du temps. Le facteur temps justifie à lui seul une certaine mesure des retombées sèches. L'échantillonneur global est-il un bon collecteur de retombées humides et sèches? La réponse à cette question serait plus facile si les retombées sèches pouvaient être mesurées directement et à l'aide d'une méthode fiable. La plupart du temps, elles le sont à partir des vitesses de retombées et des concentrations dans l'air. Le mesure de ces grandeurs est extrêmement variable et dépend de l'interaction physique (turbulence) et chimique (absorption) entre l'atmosphère et la surface sous-jacente. Les méthodes de mesure des retombées sèches et les problèmes qui s'y rattachent ont été étudiées par

Routine continuous monitoring of dry deposition is not yet possible. In the absence of reliable dry deposition data, the usefulness and the limitations of the bulk sampler should be examined.

The principal processes in dry deposition are gravitational sedimentation of large particles ($> 10\,\mu m$), impaction, adhesion of light particles ($< 1\,\mu m$) and impingement to and adsorption of gaseous compounds by the underlying surface. Among the three processes, the last two are the most difficult to measure and the least understood (Whelpdale, 1976). It is safe to assume that the bulk sampler is adequate in sampling large particle settling, but not suitable for the other two.

The distribution and deposition of airborne pollutants, man-made or natural, can be described on various space scales as global, continental, regional, and local, depending on the distance of transport and the length of time that a particular pollutant remains in atmospheric circulation. Atmospheric deposition is a combination of background concentrations (global, continental and regional) and local inputs. It is difficult to delineate the various fractions. Local inputs are generally defined as inputs whose origins are within 1–10 km of the site and whose residence time is less than 1000 s. With this definition, it is likely that local heavier dust particles are the most likely to enter the bulk sampler, especially during non-precipitating periods. This local influence will interfere or mask the background deposition with both types of sampler, although to a much lesser extent with the wet sampler, thus making data interpretation difficult. Long-term records of bulk deposition, however, showed that local influences do not significantly affect the overall temporal trend. This observation was demonstrated from the nine years of bulk deposition data collected from six locations on the north shore of Lake Ontario which all showed the same temporal variation (Chan and Kuntz, 1982).

The usefulness of the bulk sampler can be further examined if simultaneous precipitation (wet and bulk) data over a longer period of time are available to determine whether both sets of data yield the same temporal trends. For these reasons, there are merits in continuing simultaneous collection of bulk and wet deposition until a practical acceptable technology is available to quantify dry deposition.

SUMMARY AND CONCLUSION

Three years of data from simultaneous collection of bulk and wet-only precipitation samples at Woodbridge show that bulk deposition exceeded wet deposition. The

Hicks et coll. (1980). Il est encore impossible de mesurer régulièrement et de façon continue les retombées sèches. Comme il n'existe pas de données sûres au sujet de ces retombées, l'utilité et les limitations des échantillonneurs globaux devraient être examinées.

Les principaux processus qui entrent en jeu dans les retombées sèches sont la sédimentation des grosses particules ($> 10\,\mu m$), l'impaction, l'adhésion des petites particules ($< 1\,\mu m$) et l'impact des composés gazeux sur la surface sous-jacente après leur adsorption. Les deux derniers processus sont les plus difficiles à mesurer et les moins compris (Whelpdale, 1976). On peut affirmer sans crainte de se tromper que l'échantillonneur global est utile pour mesurer les retombées de grosses particules, mais sans plus.

La répartition et la retombée des polluants atmosphériques, qu'ils soient d'origine anthropique ou naturelle, peuvent être à l'échelle mondiale, continentale, régionale ou locale selon la distance parcourue et le temps durant lequel les polluants demeurent dans l'atmosphère. Les sources des retombées atmosphériques sont à la fois mondiales, continentales, régionales et locales, mais il est difficile de déterminer quelles en sont les proportions relatives. En général, on définit les retombées locales comme des matières dont la source se trouve à une distance variant entre 1 et 10 km de l'endroit pollué et dont la durée de vie dans l'atmosphère est inférieure à 1000 s. Il s'ensuit donc que les poussières locales plus lourdes seront probablement captées par l'échantillonneur global, surtout pendant les périodes sèches. Cette pollution locale gêne ou empêche la mesure de la pollution de fond avec les deux types d'échantillonneurs (mais beaucoup moins avec l'échantillonneur humide), ce qui rend difficile l'interprétation des données. Toutefois, l'enregistrement des retombées globales sur une longue période a démontré que les retombées d'origine locale n'influaient pas pour la peine sur la tendance temporelle générale. À preuve, l'analyse des données recueillies pendant neuf ans en six endroits de la côte nord du lac Ontario a permis de constater la même variation temporelle des retombées globales (Chan et Kuntz, 1982).

Il est possible de vérifier davantage l'utilité des échantillonneurs globaux en recueillant simultanément des données sur les retombées humides et globales pendant une plus longue période de temps pour déterminer si les deux séries de données présentent les mêmes tendances temporelles. Les rétombées globales et humides valent donc la peine d'être recueillies en même temps jusqu'à ce qu'une méthode acceptable et pratique soit mise au point pour quantifier les retombées sèches.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Pendant trois ans, des échantillons de retombées globales et humides ont été simultanément recueillis à Woodbridge. D'après les résultats obtenus, les retombées

ratio of wet to bulk deposition varied with each parameter. Wet deposition of sulphate and nitrogen accounted for about 80% to 90% of the bulk deposition. The corresponding ratios for calcium and phosphorus were 25% and 10%, respectively.

Correlation analysis of the bulk and wet-only samples suggested that the samples were under different influences. In bulk samples, the influence of windblown dust and organic debris was demonstrated by good correlations between alkali cations, phosphorus, nitrogen and potassium. For wet-only samples, the influence of man-made emissions was shown by good correlation between sulphate and silicate.

The wet-only precipitation collector does not collect dry deposition, but the bulk sampler is prone to interferences from local sources and is not suitable for sampling dryfall.

In the absence of a practical and reliable technology to sample dry deposition, the merits of bulk samplers in atmospheric deposition have yet to be ascertained.

totales étaient plus considérables que les retombées humides, et le rapport entre les valeurs pour les deux types de retombées variait avec chaque paramètre. Les retombées humides de sulfates et d'azote constituaient 80 % à 90 % des retombées globales, et dans le cas du calcium et du phosphore, ces proportions étaient respectivement 25 % et 10 %.

Les analyses de corrélation pour les échantillons globaux et humides ont indiqué que des facteurs différents influaient sur la composition des échantillons. Dans le cas des échantillons globaux, l'influence des poussières et des débris de matières organiques charriés par le vent a été démontrée par la bonne corrélation qui existait pour les cations alcalins, le phosphore, l'azote et le potassium. En ce qui concerne les échantillons humides, la corrélation pour les sulfates et les silicates a permis de constater que les émissions d'origine anthropique étaient un facteur important.

Le collecteur de précipitations humides ne capte pas les retombées sèches, mais l'échantillonneur global peut mal fonctionner à cause des retombées provenant de sources locales et ne convient pas pour les retombées sèches.

Comme il n'existe pas de méthode pratique et fiable d'échantillonnage des retombées sèches, la valeur des échantillonneurs globaux pour l'étude des retombées atmosphériques reste encore à démontrer.

REFERENCES

Anlauf, K.G., M. Olson, H.A. Wiebe, and M. Lusis. 1980. Atmospheric transport of particulate sulphate and ozone into the Toronto region and its correlation with visibility. In Atmospheric Pollution 1980, M. Benarie, ed., Studies in Environmental Science Vol. 8, Elsevier Pub., Amsterdam, pp. 153-158.

Casey, D.J., and S.E. Salbach. 1974. IFYGL stream materials balance study. Proc. 17th Conf. Great Lakes Res., pp. 668-681.

Chan, C.H., and K. Kuntz. 1982. Lake Ontario atmospheric deposition 1969-1978. Water Air Soil Pollut.,18: 83-99.

Collier, C.G. 1975. Rainfall measurement by radar. Proc. Symp. Weather Radar and Water Management, Water Research Centre, Medmenham, England.

Cullis, C.F., and M.M. Hirschler. 1980. Atmospheric sulphur natural and man-made sources. Atmos. Environ., 14:1263-1278.

Eisenreich, S.J., P.J. Emmling, and A.M. Beeton. 1977. Atmospheric loading of phosphorus and other chemicals to Lake Michigan. Int. Assoc. Great Lakes Res., 3: 29.

Environment Canada. 1979. *Analytical Methods Manual*. Water Quality Branch, Inland Waters Directorate, Ottawa, Ontario.

Galloway, J.N., and G.E. Likens. 1978. The collection of precipitation for chemical analysis. Tellus, 30: 71-82.

Galloway, J.N., and G.E. Likens. 1981. Acid precipitation: The importance of nitric acid. Atmos. Environ., 15: 1081-1085.

Galloway, J.N., and D.M. Whelpdale. 1980. An atmospheric sulphur budget for eastern North America. Atmos. Environ., 14: 409-419.

RÉFÉRENCES

Anlauf, K.G., M. Olson, H.A. Wiebe, et M. Lusis. 1980. Atmospheric transport of particulate sulphate and ozone into the Toronto region and its correlation with visibility. In Atmospheric Pollution 1980, M. Benarie, ed., Studies in Environmental Science Vol. 8, Elsevier Pub., Amsterdam, p. 153-158.

Casey, D.J., et S.E. Salbach. 1974. IFYGL stream materials balance study. Proc. 17th Conf. Great Lakes Res., p. 668-681.

Chan, C.H., et K. Kuntz. 1982. Lake Ontario atmospheric deposition 1969-1978. Water Air Soil Pollut., 18: 83-99.

Collier, C.G. 1975. Rainfall measurement by radar. Proc. Symp. Weather Radar and Water Management, Water Research Centre, Medmenham, Angleterre.

Cullis, C.F., et M.M. Hirschler. 1980. Atmospheric sulphur natural and man-made sources. Atmos. Environ., 14: 1263-1278.

Eisenreich, S.J., P.J. Emmling, et A.M. Beeton. 1977. Atmospheric loading of phosphorus and other chemicals to Lake Michigan. Int. Assoc. Great Lakes Res., 3: 29.

Environnement Canada. 1986. *Manuel des méthodes analytiques.* Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Ottawa (Ontario).

Galloway, J.N., et G.E. Likens. 1978. The collection of precipitation for chemical analysis. Tellus, 30: 71-82.

Galloway, J.N., et G.E. Likens. 1981. Acid precipitation: The importance of nitric acid. Atmos. Environ., 15: 1081-1085.

Galloway, J.N., et D.M. Whelpdale. 1980. An atmospheric sulphur budget for eastern North America. Atmos. Environ., 14: 409-419.

Gambell, A.W., and D.W. Fisher. 1966. Chemical composition of rainfall North Carolina and southeastern Virginia, U.S. Geol. Surv. Water Supply Pap. 1531-K, Washington, D.C.

Hales, J.M. 1978. Wet removal of sulphur compounds from the atmosphere. Atmos. Environ.,12: 389-399.

Henderson, R.G., and K. Weingartner. 1982. Trajectory analysis of MAP3S precipitation chemistry data at Ithaca, N.Y. Atmos. Environ., 16: 1657-1665.

Hicks, B.B., M.L. Wesley, and J.L. Durham. 1980. Critique of methods to measure dry deposition – workshop summary. EPA Report 000/9-80-050 1980.

Joranger, E., J. Schang, and A. Semb. 1980. Deposition of air pollutants in Norway. In Ecological Impact of Acid Rain, SNSF Project, Oslo, Norway, pp. 120-121.

LaDochy, S., and C.H. Annett. 1982. Drought and dust: A study in Canada's Prairie Provinces. Atmos. Environ., p. 1535.

Likens, G.E., and E.H. Bormann. 1974. Acid rain: A serious regional environmental problem. Science, 184: 1176-1179.

MAP3S/RAINE. 1982. The MAP3S/RAINE precipitation chemistry network statistical overview for the period 1976-1980. Atmos. Environ., 16(7):1603-1631.

Munger, J.W. 1982. Chemistry of atmospheric precipitation in the north central, U.S.: Influence of sulphate, nitrate, ammonia and calcareous soil particulates. Atmos. Environ., 16(7): 1633-1645.

Murphy, J.J. 1976. Concentration of phosphorus in precipitation in the Lake Michigan basin. J. Great Lakes Res., 2: 127-131.

Page, H.L., A.E. Elseewi, and I.R. Straughan. 1979. Physical and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental impacts. Residue Rev., 71: 83-120.

Peters, N.E., R.A. Schroeder, and D.E. Troutman. 1982. Temporal trends in the audity of precipitation and surface waters of New York. U.S. Geol. Surv. Water Supply Pap. 2188.

Shiomi, M.T., and K. Kuntz. 1973. Great Lakes precipitation chemistry. Part I. Lake Ontario basin. Proc. 16th Conf. Great Lakes Res., pp. 581-602.

Summers, P.W. 1982. From emission to deposition: Processes and budgets. Report AQRB-82-005-D, Atmospheric Environment Service, Environment Canada.

U.S.-Canada, Memorandum of Intent on Transboundary Air Pollution, Work Group 2 Atmospheric Sciences and Analysis, Subgroup on Monitoring and Interpretation, Report 2F-I, 1982.

Whelpdale, D.M. 1976. Particulate concentration and dry deposition measurement. J. Great Lakes Res., Vol. 2, Supplement.

Whelpdale, D.M., and L.A. Barrie. 1982. Atmospheric monitoring operations and results in Canada. Water Air Soil Pollut., 18: 7-23.

Gambell, A.W., et D.W. Fisher. 1966. Chemical composition of rainfall North Carolina and southeastern Virginia. U.S. Geol. Surv. Water Supply Pap. 1531-K, Washington, D.C.

Hales, J.M. 1978. Wet removal of sulphur compounds from the atmosphere. Atmos. Environ., 12: 389-399.

Henderson, R.G., et K. Weingartner. 1982. Trajectory analysis of MAP3S precipitation chemistry data at Ithaca, N.Y. Atmos. Environ., 16(7): 1657-1665.

Hicks, B.B., M.L. Wesley, et J.L. Durham. 1980. Critique of methods to measure dry deposition – workshop summary. EPA Report 000/9-80-050 1980.

Joranger, E., J. Schang, et A. Semb. 1980. Deposition of air pollutants in Norway. In Ecological Impact of Acid Rain, SNSF Project, Oslo, Norvège, p. 120-121.

LaDochy, S., et C.H. Annett. 1982. Drought and dust: A study in Canada's Prairie Provinces. Atmos. Environ., p. 1535.

Likens, G.E., et E.H. Bormann. 1974. Acid rain: A serious regional environmental problem. Science, 184: 1176-1179.

MAP3S/RAINE. 1982. The MAP3S/RAINE precipitation chemistry network statistical overview for the period 1976-1980. Atmos. Environ., 16(7): 1603-1631.

Munger, J.W. 1982. Chemistry of atmospheric precipitation in the north central, U.S.: Influence of sulphate, nitrate, ammonia and calcareous soil particulates. Atmos. Environ., 16(7): 1633-1645.

Murphy, J.J. 1976. Concentration of phosphorus in precipitation in the Lake Michigan basin. J. Great Lakes Res., 2: 127-131.

Page, H.L., A.E. Elseewi, et I.R. Straughan. 1979. Physical and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental impacts. Residue Rev., 71: 83-120.

Peters, N.E., R.A. Schroeder, et D.E. Troutman. 1982. Temporal trends in the audity of precipitation and surface waters of New York. U.S. Geol. Surv. Water Supply Pap. 2188.

Shiomi, M.T., et K. Kuntz. 1973. Great Lakes precipitation chemistry. Part I. Lake Ontario basin. Proc. 16th Conf. Great Lakes Res., pp. 581-602.

Summers, P.W. 1982. From emission to deposition: Processes and budgets. Report AQRB-82-005-D, Atmospheric Environment Service, Environment Canada.

U.S.-Canada, Mémorandum déclaratif d'intention sur la pollution atmosphérique transfrontalière, Groupe de travail 2 sur les sciences et analyses atmosphériques, sous-groupe sur la surveillance et l'interprétation, Rapport-2F-I, 1982.

Whelpdale, D.M. 1976; Particulate concentration and dry deposition measurement. J. Great Lakes Res., Vol. 2, Supplement.

Whelpdale, D.M., et L.A. Barrie. 1982. Atmospheric monitoring operations and results in Canada. Water Air Soil Pollut., 18: 7-23.